

⑫ 公開特許公報(A) 平1-224940

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月7日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26

A-8421-5D
X-7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 書換え可能型相変化記録媒体

⑯ 特 願 昭63-51258

⑰ 出 願 昭63(1988)3月4日

⑱ 発 明 者 千 葉 玲 一 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑱ 発 明 者 舩 越 宣 博 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑱ 発 明 者 藤 森 進 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑱ 発 明 者 杉 山 泰 之 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑲ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 高山 敏夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

書換え可能型相変化記録媒体

2. 特許請求の範囲

- (1) 透明基板とその上に設けられた光記録層とを具備し、光記録層がSbとZnを主に含むことを特徴とする書換え可能型相変化記録媒体。
- (2) 書換え可能型相変化記録媒体に於てSbとZnの含有比率が35:65~55:45であることを特徴とする請求項1記載の書換え可能型相変化記録媒体。
- (3) 書換え可能型相変化記録媒体に於てSbとZn以外にSe, As, Te, Ga, Ge, Sn, Fe, Pbから選ばれる少なくとも一種の元素を2~30at%含むことを特徴とする請求項2記載の書換え可能型相変化記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、レーザービームを照射して、その照射部に光学的変化を起こさせて記録するに適したレーザー記録媒体に関するものである。

(従来の技術)

従来レーザービームを利用して情報を記録する材料としては、金属膜、色素膜などに局所的に孔または変形を起こさせるため、記録情報の消去は不可能であり、いわゆる追記型光記録媒体として用いられている。

一方、書換型光記録媒体としては、結晶→非晶質間の転移を利用するもので、Te-Seを主成分とし、それにSeまたはGe, Ga等を添加する共晶組成を用いる媒体とSb-Se, Sb-Te等の化合物相を利用した媒体が知られている。

これら結晶→非晶質間の相変化を利用した媒体は、大出力ショートパルスのレーザー光を媒体に照射することで急加熱し、約1μmのスポット状に媒体を熔融し、これが急冷されることで結晶状態から非晶質状態へ転移させ記録を行う。そして消去時、ロングパルスのレーザー光の照射で記録部分をアニールし、より安定な結晶状態へ転移させる。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、一般に結晶化の速度 V は結晶核の生成頻度 I と結晶成長速度 V_0 の積に比例し、結晶成長の速度は下式で示したように温度が高いほど速いので、レーザー光によるアニールは融点直下で行われる。

$$V = V_0 \cdot I$$

$$V_0 = C \cdot \exp(-E_a / K_B \cdot T)$$

V : 結晶化速度

V_0 : 結晶成長速度

I : 核生成頻度

E_a : 活性化エネルギー

K_B : ボルツマン定数

T : 温度

C : 定数

Te-Sn合金の融点が400℃程度と低く、結晶化速度を十分に高速化できないため、室温での長い記録寿命（非晶質寿命）と1μsec以下での完全消去を両立させることは難しいとされている。

また結晶化により生成される析出物としてTeと共にTe-Sn化合物があり、この融点は790℃とTe

の融点に比べ極めて高温であり、書き込み時に完全に溶融させることが難しく、書き込み後もこの部分は結晶状態に留まり記録ビットの非晶質寿命に悪影響を及ぼす。この高融点物質の生成は、不可逆的な過程であることから繰り返し書き込み消去に対し、蓄積効果を持つ。従って書き込み消去を重ねると、TeとTeSn相に相分離した結晶粒が肥大化し初期の特性を大きく損なう。

次に、後者においては、合金の融点が約500℃～600℃と高く、高速消去と長い記録寿命の両立が可能である。さらに、結晶の核形成頻度は化合物組成で最も大きいため、この組成での消去速度（結晶化速度）が、最も速い。また、化合物相付近は化学的に安定であるため相分離等の心配がない。しかし、化合物組成付近では、組成の小さなずれに対して核形成頻度が大きく変化するため、媒体特性が大きく変化してしまい、精密な組成制御が要求される。ところでこのような多元合金系の光ディスク媒体は、媒体作製時に大面積にわたり、また厚さ方向にも均一な組成の膜を作製しな

ければならないため、精密な組成制御を大面積にわたって行うことはきわめて難しい。

本発明は、レーザー加熱により500℃～600℃付近の比較的高い温度に於いて結晶←→非晶質間の転移を行わせることで、高速消去と長い非晶質寿命の両立を行い、かつSe-Sb、Sb-Te等、前述媒体の持つ欠点を除去するため、化学的に安定なSbZn、Sb₂Zn₃及びSb₅Zn₈等の融点の近い多数の化合物を50～60at%Znの組成領域に持つSb-Zn合金に着目し、媒体組成をこれら化合物組成付近とすることで、繰り返し書き込み消去を行っても化学的に安定であるため、大きな組成ずれが起きず多数回の繰り返し書き込み消去後も初期の特性を保つ。そして、狭い組成領域に融点の近い多数の化合物を作るため、少しの組成ずれに対しては核形成頻度の変化が小さく、この範囲内であれば媒体特性に大きな変化が無く、従って媒体作製時の困難さを回避できる記録媒体を実現した。

（課題を解決するための手段）

上記の目的を達成するため、本発明は透明基板

とその上に設けられた光記録層とを具備し、光記録層がSbとZnを主に含むことを特徴とする書換え可能型相変化記録媒体を発明の要旨とするものである。

しかし、本発明は書換え可能型相変化記録媒体において、主成分をSbとZnとし、その組成比が、SbZn～Sb₅Zn₈の付近であることを主要な特徴とする。

（作用）

上記のように構成することにより、繰り返し書き込み消去を行っても化学的に安定であるため、大きな組成ずれを起こさず初期の媒体特性を保持することが可能となる。組成比がSbZn～Sb₅Zn₈（即ちSb:Zn=50:50～40:60）より±5at%程度広い範囲に於いても、ほぼ同様の特性が得られる。このように狭い組成領域に融点の近い多数の化合物を作るため、少しの組成ずれに対しては核形成頻度の変化や融点の変化が小さく、この組成範囲内であれば媒体特性に大きな変化が無く、従って媒体作製時の困難さを回避できる。また、Sb、

Znの他にSe, Te, Ge, Ga, In, As, Sn, Bi等の共有結合性の元素を添加し、室温での非晶質安定性を向上させている。この場合、SbZn等の化合物相の析出が起き易いため添加量を2~30at%とすれば上述化合物の析出速度を著しく妨げる程ではない。ここで第三元素の添加量が多いほど非晶質安定性が向上するが、消去感度が低下する傾向にあるため所望の記録寿命と消去感度により添加量を選ぶ必要がある。一方従来技術では、一つの化合物相のみを用いるため、作製時に組成制御の困難さを伴う。

(実施例1)

次に本発明の実施例について説明する。なお、実施例は一つの例示であって、本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の変更あるいは改良を行うことは言うまでもない。

第1図は本発明の第一の実施例を説明する記録媒体の断面図を示す。図において、1は透明基板で、1.2mm厚のガラスまたはプラスチック板、2は記録層、3は透明保護層で厚さ300nmのSiO₂の

蒸着膜、4は透明下地層で厚さ100nmのSiO₂蒸着膜である。2の記録層は厚さ100nmで(Zn_{0.4}Se_{0.6})Sb_xのx=40, 50の組成であり、これは三元同時真空蒸着により作成した。この試料をオープン中で200℃で1時間加熱し、記録層を結晶化させた後、波長830nmの半導体レーザー光を開口径0.5のレンズで約1.2mmφのスポットに絞りガラス基板側から記録膜に照射し、記録、消去の実験を行った。又、同時にレーザー光照射部を顕微鏡で観察した。

媒体上のレーザーパワー15mW、パルス幅100nsecで非晶質化した(記録できた)。これにパワー0.4mWの連続発振レーザー光を照射し、記録情報の読み出しを行うことができた。なおこの間に記録状態に変化はなかった。次にパワー7.5mW、パルス幅500nsecの条件で記録ビットの消去を行うことができた。更に同じ条件で記録と消去を10°繰り返したところ記録状態に変化は、見られなかった。

また、上記の媒体を透明電極でできたヒーター上に固定し、基板側から加熱し、一定昇温させな

から(10℃/min)記録状態の観察を行ったところ、いずれの試料も110℃まで結晶化が起らず室温に於ける記録状態は、充分に安定であることが判った。

また、Geの代わりにGa, Inを10at%又はAsを20at%添加しても同様の効果が得られた。

(実施例2)

実施例1と同様の媒体構成で記録膜に(Zn_{0.4}Se_{0.6})Sb_xのx=40, 50の組成での組成合金膜を用いて実施例1と同様の実験を行った。媒体上のレーザーパワー13mW、パルス幅100nsecで非晶質化し、これにレーザーパワー0.4mWの連続発振光を照射し記録情報の読み出しを行うことができた。

なお、この間に記録状態に変化はなかった。次にレーザーパワー0.5mW、パルス幅300nsecの条件で記録ビットの消去を行うことができた。更に同じ条件で記録と消去を10°繰り返したところ記録状態に変化は、見られなかった。

また、上記の媒体を透明電極でできたヒーター

上に固定し、基板側から加熱し一定昇温させながら(10℃/min)記録状態の観察を行ったところいずれの試料も110℃まで結晶化が起らず室温に於ける記録状態は、充分に安定であることが判った。

また、Seの代わりにTe, Pb, Snを20at%添加しても同様の効果が得られた。

第2図はSb-Znの二元状態図を示す。しかし曲線Aの下側は固相、上側は液相を示す。

非晶質を結晶化させる場合、単体組成及び化合物組成付近での結晶成長速度が速く、また化学的に安定である。

Sb-Zn系は、原子数比でSb:Zn=40:60~50:50の組成範囲に於いて、ZnSb, Zn₂Sb₃, Zn₃Sb₂等の化合物相を持つ。

このため、Sb-Zn系は、この組成付近(Sb:Zn=35:65~55:45)での成長速度が速く、かつ、化学的に安定である。

従って、Sb:Zn=35:65~55:45の範囲の組成の合金膜を相変化型光記録媒体として用いた場合、

高速で消去が可能で、かつ書き込み消去の繰り返し性に優れた特性を持たせることができる。

一方、媒体への記録、即ち非晶質化は、熔融状態を経て行われる。即ちパルスレーザー光による融点を上回る昇温を行う。

Sb-Zn系の化合物相は、原子数比Sb:Zn=40:60~50:50の組成範囲にあるが、これらの融点は546℃~566℃の範囲と極めて近い値を持つ。

このため、上述組成範囲内であれば、ほぼ等しいパワーのレーザー光により非晶質化させることができる。

従って、このような広い組成範囲に於いて優れた消去特性繰り返し特性を持つだけでなく、等しい記録感度を有する。これにより記録膜作製時の組成制御の困難性が緩和される。

またSbとZnの含有比率が35:65~55:45の範囲の外側では、化合物相から組成が大きく外れるので、結晶化速度が遅く、また化学的にも不安定である。このため、ここでは消去速度が遅く、繰り返し書き込み消去を行った場合、より安定な相に

相分離してしまう。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば主成分としてSb、Znを用い、組成をSbZnとSb₂Zn₃の間とすることで繰り返し書き込み消去を行っても初期の特性を損なわない。また、この組成では融点が約600℃と比較的高いため記録状態が室温で安定でかつレーザー光の照射による消去時には1μsec以下の素早い結晶化を行うことができた。さらに、狭い組成領域に融点の近い多数の化合物を作るため、少しの組成ずれに対しては核形成頻度の変化や融点の変化が小さくこの範囲内であれば媒体特性に大きな変化が無く、従って媒体作製時の困難さを回避できた。これらが利点である。

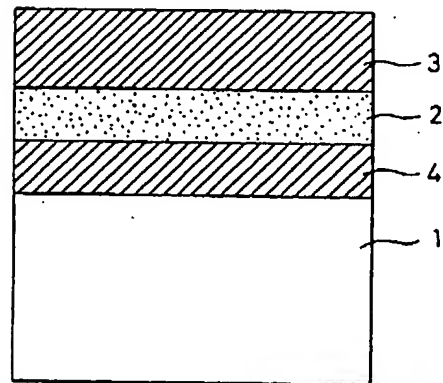
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の記録媒体の断面図、第2図はSb-Znの化合物の状態図を示す。

- 1・・・透明基板
- 2・・・記録層
- 3・・・透明保護層

4・・・透明下地層

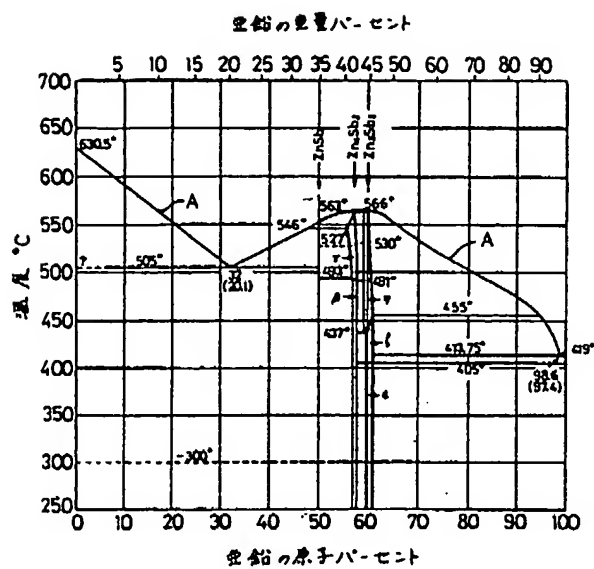
第1図



- 1・・・透明基板
- 2・・・記録層
- 3・・・透明保護層
- 4・・・透明下地層

特許出願人 日本電信電話株式会社
代理人 弁理士 高山 敏 夫 (外1名)

第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.